

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 13 日 (13.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/003235 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/00, D01F 6/92
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009581
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 30 日 (30.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-271284 2003 年 7 月 7 日 (07.07.2003) JP
特願2004-026610 2004 年 2 月 3 日 (03.02.2004) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TEIJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 塚本 亮二 (TSUKAMOTO, Ryoji) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORTHOCHROMATIC POLYESTER RESIN COMPOSITION AND MOLDING PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 整色されたポリエステル樹脂組成物及びその成形加工製品

(57) Abstract: An orthochromatic polyester resin composition of excellent color being available in a wide variety of uses (fibers, films and other molding products), comprising an aromatic polyester polymer and an orthochromatic agent, the orthochromatic agent contained in an amount of 0.1 to 10 ppm by mass, wherein as measured at an optical path length of 1 cm with respect to a chloroform solution of 20 mg/liter concentration, the maximum absorption wavelength of absorption spectrum in a region of 380 to 780 nm wavelength is in the range of 540 to 600 nm, and wherein as measured at the optical path length of 1 cm with respect to the above chloroform solution, the ratios of light absorbances A_{400} , A_{500} , A_{600} and A_{700} of visible light spectrum at 400 nm, 500 nm, 600 nm and 700 nm wavelengths, respectively, to the light absorbance A_{max} of visible light spectrum at the above maximum absorption wavelength satisfy the relationships: $0.00 \leq A_{400}/A_{max} \leq 0.20$, $0.10 \leq A_{500}/A_{max} \leq 0.70$, $0.55 \leq A_{600}/A_{max} \leq 1.00$, and $0.00 \leq A_{700}/A_{max} \leq 0.05$.

(57) 要約: 良好なカラーを有し、広い用途(繊維、フィルムその他の成形製品)に有用な、整色されたポリエステル樹脂組成物は、芳香族ポリエステルポリマーと、整色剤を含み、前記整色剤は、0.1~10質量ppmの含有量で含まれ、その濃度20mg/リットルのクロロホルム溶液について、光路長1cmにおいて測定したとき、波長380~780nmの領域の吸収スペクトルの最大吸収波長が、540~600nmの範囲内にあり、かつ前記クロロホルム溶液、光路長1cmにおいて測定したとき、波長400nm, 500nm, 600nm及び700nmの可視光スペクトルにおける吸光度 A_{400} , A_{500} , A_{600} 及び A_{700} の、前記最大吸収波長可視光スペクトルにおける吸光度 A_{max} に対する比が、 $0.00 \leq A_{400}/A_{max} \leq 0.20$, $0.10 \leq A_{500}/A_{max} \leq 0.70$, $0.55 \leq A_{600}/A_{max} \leq 1.00$ 及び $0.00 \leq A_{700}/A_{max} \leq 0.05$ の関係を満たすものである。

WO 2005/003235 A1

明 細 書

整色されたポリエステル樹脂組成物及びその成形加工製品

技術分野

本発明は整色されたポリエステル樹脂組成物及びその成形加工製品に関するものである。更に詳しく述べるならば本発明は、コバルト金属元素の含有量がきわめて少なく、所定のカラーに整色され、成形加工性に優れたポリエステル樹脂組成物、及びその成形加工製品に関するものである。

背景技術

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的及び化学的性能が優れているため、繊維、フィルム又はその他の成形物に広く利用されている。

その中で例えばポリエチレンテレフタレートは、通常次のような2段階工程で製造されている。すなわち、まず第1段階工程において、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させる方法、又は、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させる方法、又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させる方法によって、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させ、次に、第2段階工程において、この反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって、ポリエチレンテレフタレートを製

造する。

上述の方法により得られるポリエステルにおいては、重縮合反応段階で使用された触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。この点について従来から検討の結果、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物が広く使用されており、これらの触媒を用いると、優れた重縮合触媒性能を有し、かつカラーの良好なポリエステルが得られることが知られている。

しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用したポリエステルを例えば長時間にわたって連続的に熔融紡糸し繊維化しようとした場合、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ベンドイング）が発生することがある。するとこれが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽及び／又は断糸などを発生するという成形性低下の問題がある。

またペットボトル用などのポリエステル触媒としては、一般的にゲルマニウム化合物が使用されているが、ゲルマニウムは稀少金属であり、高価な為、得られる製品の価格が高くなってしまうことが問題となっている。

上記アンチモン化合物及びゲルマニウム化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されている。このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような口金異物の堆積に起因する成形性の問題は解決できる。しかし、得られたポリエステル自身が黄色く着色されており、また熔融熱安定性も不良であるという新たな問題が発生する。

また、他のチタン化合物として、水酸化チタン、または α -チタ

ン酸をポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている（それぞれ例えば特許文献1、特許文献2参照。）。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方後者の方法では α -チタン酸が変質し易いため、その保存、取扱いが容易でない。したがっていずれも工業的に採用するには適当ではなく、さらに、良好なカラー（b値）のポリマーを得ることも困難である。

このような問題を解決する為に、チタン化合物と特定のリン化合物とを反応させて得られた生成物を（例えば特許文献3および特許文献4参照。）、またチタン化合物と特定のリン化合物の未反応混合物あるいは反応生成物を（例えば特許文献5参照。）、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。確かにこの方法によればポリエステルの熔融熱安定性は向上し、得られるポリマーのカラーも大きく改善されるが、これらの方法ではポリエステル製造時の重合反応速度が遅い為、ポリエステルの生産性がやや劣ってしまう問題を有している。

ポリエステルの安定成形性を向上させるには、前記のように触媒としてアンチモンを使用しないことが有効な手段であるが、アンチモンを使用しない方法では、ポリマー及びその製品のカラーが不良になってしまうため、従来は使用に供することができなかった。したがって触媒としてアンチモンを使用せず、かつカラーの良好なポリエステルが求められていた。

上記ポリエステルの製造する際には、通常重合反応の温度を280～300℃程度にする必要があるが、このような高温下ではポリマーの熱劣化に起因する着色、すなわちポリエステル自身が黄色く着色されてしまうという問題が知られている。

このような黄色に着色する問題を解決するために、コバルト化合

物をポリエステルに添加して黄味を抑えることが一般的に行われている（例えば特許文献6参照）。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルのカラー（b値）は改善することができるが、コバルト化合物を添加することによってポリエステルの溶融熱安定性が低下すること、また添加したコバルト化合物がポリマー中で析出して異物生成原因となること、ポリエステル製品製造時の工程調子又は成形品の品質に悪影響を与える可能性があることなどの問題が発生する。更にはエステル交換反応触媒としてマンガン化合物を用いた際に、カラー調整剤としてコバルト化合物を添加すると、衣料繊維用途において漂白剤処理により繊維が着色する可能性があるという問題も生ずる。

一方ポリエステルのカラーを改善する試みとしては染料を混練したポリエチレンナフタレートが開示されているが（例えば特許文献7-10参照。）、カラー改善のレベルとしてはまだ十分なものではなかった。

【特許文献1】特公昭48-2229号公報

【特許文献2】特公昭47-26597号公報

【特許文献3】国際公開第01/00706号パンフレット

【特許文献4】国際公開第03/008479号パンフレット

【特許文献5】国際公開第03/027166号パンフレット

【特許文献6】特開昭51-128397号公報

【特許文献7】特開平11-158257号公報

【特許文献8】特開平3-231918号公報

【特許文献9】特開平11-158257号公報

【特許文献10】特開平11-158361号公報

本発明の目的は、白色性に優れ、成形加工工程、例えば紡糸又は製膜工程を連続的に長時間にわたって施したときでも、成形口金又はダイへの付着異物の発生量が実質上なく、又は少なく、良好な成形性を発揮する整色されたポリエステル樹脂組成物及びそれから製造され、かつ良好な外観を有する成形加工製品を提供することにある。

上記目的は、本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物及びその成形加工製品により達成される。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物は、芳香族ポリエステルポリマーと、整色剤とを含むポリエステル樹脂組成物であって、

前記整色剤が、

(a) その含有量が、0.1~10質量ppmであり、

(b) その濃度20mg/リットルのクロロホルム溶液について、光路長1cmにおいて測定したとき、

波長380~780nmの領域の吸収スペクトルの最大吸収波長が、540~600nmの範囲内にあり、かつ

(c) 前記クロロホルム溶液、光路長1cmにおいて測定したとき、波長400nm, 500nm, 600nm及び700nmの可視光スペクトルにおける吸光度 A_{400} , A_{500} , A_{600} 及び A_{700} の、前記最大吸収波長可視光スペクトルにおける吸光度 A_{max} に対する比が、下記式(1)~(4) :

$$0.00 \leq A_{400} / A_{max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{max} \leq 0.05 \quad (4)$$

を満たしている、

ことを特徴とするものである。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記整色剤が窒素ガス雰囲気内において、 10° /分の昇温速度で加熱し、その質量を熱天秤を用いて測定したとき、 250°C 以上の質量減少開始温度を示す整色用色素から選ばれることが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記ポリエステル樹脂組成物において、その質量に対するコバルト金属元素の含有量が、10質量ppm以下にコントロールされていることが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記ポリエステル樹脂組成物が、その質量に対する真比重5.0以上の金属元素の含有量が、10質量ppm以下にコントロールされていることが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記芳香族ポリエステルポリマーが、チタン化合物及びアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含む触媒を用いて製造されたものであることが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記芳香族ポリエステルポリマーが、チタン化合物及びリン化合物を含む触媒を用いて製造されたものであって、前記触媒に含まれるリン元素のチタン金属元素に対するモル比率が、下記式(5)：

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (5)$$

〔但し、式(5)中、 M_p 及び M_{Ti} は、それぞれ、前記芳香族ポリエステルポリマー中に含有されるリン元素及びチタン金属元素のミリモル濃度を表す〕

を満たすものであり、かつポリエステル樹脂組成物に溶解含有されている触媒残留物中のチタン金属元素モル量が、前記ポリマーの構

成分として含まれる全ジカルボン酸のモル量の $2 \times 10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3} \%$ であることが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記芳香族ポリエステルポリマーが、その主たる構成成分としてポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンナフタレートからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記整色剤が、有機溶剤可溶性青色系整色用色素と有機溶剤可溶性紫色系整色用色素とを、90 : 10 ~ 40 : 60の範囲内の質量比で含むことが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記整色剤が、有機溶剤可溶性青色系整色用色素と、有機溶剤可溶性赤色又は橙色系整色用色素とを、98 : 2 ~ 80 : 20の範囲内の質量比で含むことが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記整色剤が、前記芳香族ポリエステルポリマーの製造工程の少なくとも1段階において、その反応混合物に添加されたものであることが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物において、前記整色剤が、前記芳香族ポリエステルポリマー中に、それが熔融状態にあるときに練り込まれたものであることが好ましい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂成形加工製品は、前記本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物から製造されたものである。

本発明の整色されたポリエステル樹脂成形加工製品において、前

記成形加工製品が、繊維製品から選ばれてもよい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂成形加工製品において、前記成形加工製品が、フィルム製品から選ばれてもよい。

本発明の整色されたポリエステル樹脂成形加工製品において、前記成形加工製品が、ボトル製品から選ばれてもよい。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、特定整色効果を有する整色剤により整色されたものであって、アンチモン又はゲルマニウム含有触媒を使用せずに製造されたポリエステル樹脂を用いた場合でも良好なカラーを有し、かつ鮮明なカラーを有する成形加工製品を提供することができる。

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂の優れた成形性、機械的及び化学的特性をそのまま維持しながら、Sb及びGeを含まない従来の触媒の存在下に製造されたポリエステル樹脂の欠点、すなわち、カラーの悪化（ a^* 値及び b^* 値の増大）を解消することができる。従って、本発明のポリエステル樹脂組成物から製造された成形加工製品、例えば繊維、フィルムなどは、優れたカラーを有するもので、実用上の価値の高いものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリエステル樹脂組成物は芳香族ポリエステルポリマーと、整色剤とを含むものである。

本発明に用いられる芳香族ポリエステルポリマーは、芳香族ジカルボン酸成分と、グリコール成分とを重縮合反応させて得られたものである。芳香族ジカルボン酸成分は、その主成分として、例えばテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、或いはこれらのエステル形成性誘導体（例えば低級ジアルキルジエステルなど）から選ぶことができる。グリコール成分は、その主成分として、例えばエチレ

ングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールなどから選ぶことができる。芳香族ジカルボン酸成分及びグリコール成分には、前記主成分化合物の他に、1種以上の共重合成分、例えば、イソフタル酸、脂肪族ジカルボン酸（例えばアジピン酸など）、芳香族ジヒドロキシ化合物（例えば、ビスフェノールAなど）、オキシカルボン酸（ヒドロキシ安息香酸など）を含んでいてもよい。

前記芳香族ポリエステルポリマーは、その主たる構成成分としてポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンナフタレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。これらの中でも特にポリエチレンテレフタレートを主たる構成成分として含むことが好ましい。なお「主たる構成成分」とは、ポリエステルの全繰り返し単位の80モル%以上が前記芳香族ポリエステルポリマーであることを意味する。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、その質量に対する真比重が5.0以上の金属元素の含有量が、10質量ppm以下にコントロールされているものであることが好ましい。

前記真比重が5.0以上の金属元素とは、通常ポリエステル中に含有される触媒や金属系の整色剤、艶消剤等に含有されている金属化合物に由来するものである。具体的に述べると、これらの金属元素は、アンチモン、ゲルマニウム、マンガン、コバルト、セリウム、錫、亜鉛、鉛、カドミウム等が該当する。これらに対し、チタン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等は、真比重5.0以上の金属には該当しない。

上記真比重5.0以上の金属元素の、本発明のポリエステル樹脂組

成物に与える影響は、含有される金属の種類によって異なる。例えばアンチモン金属含有量が10質量ppmより多い場合、熔融紡糸工程又は製膜時に異物となって口金やダイ周辺に付着し、長期間の連続成形性に悪影響を与える。ゲルマニウムの場合は、それ自体が高価な為、含有量が多くなると得られるポリエステル樹脂組成物の価格が上昇する。また、鉛、カドミウムなどの場合は金属元素そのものに毒性がある為、ポリエステル中に多量に含有していることは好ましくない。前記高比重金属元素の含有量は0～7質量ppm以下であることが好ましく、0～5質量ppm以下であることが更に好ましい。

また本発明のポリエステル樹脂組成物は、その質量に対し、コバルト金属化合物の含有量が、コバルト金属元素に換算して、10質量ppm以下にコントロールされているものであることが好ましく、0～7質量ppm以下であることがより好ましい。コバルト化合物は、ポリエステル樹脂のカラーを改善するけれども、コバルト金属元素含有量が、10質量ppmを超えると、得られるポリエステル樹脂組成物の耐熱性及び熔融安定性が不十分になり、熔融紡糸の際に熱分解することがある。コバルト化合物の熱分解生成物は、ポリエステル樹脂組成物及びそれから得られる成形加工製品の品質を低下させることがある。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、その質量に対して0.1～10質量ppmの整色剤を含有するものである。本発明に用いられるポリエステル樹脂組成物用整色剤とは、有機の多芳香族環系染料、有機溶剤可溶性色素、例えば油溶性染料又は顔料を包含する。具体的には後述のように青色系整色用色素、紫系整色用色素、赤色系整色用色素、橙色系整色用色素等が挙げられる。これらは単一種で用いても複数種を併用して用いてもよい。中でも複数種を組み合わせ用

いると後述の吸収スペクトルに関する要件を満たしやすい点において好ましい。

本発明用整色剤には、有機溶剤可溶性色素、特に油溶性染料が好ましく用いられ、例えば、青色系整色用色素には、C.I. Solvent Blue 11, C.I. Solvent Blue 25, C.I. Solvent Blue 35, C.I. Solvent Blue 36, C.I. Solvent Blue 45 (Telasol Blue RLS), C.I. Solvent Blue 55, C.I. Solvent Blue 63, C.I. Solvent Blue 78, C.I. Solvent Blue 83, C.I. Solvent Blue 87, C.I. Solvent Blue 94等が用いられる。紫色系整色用色素には、C.I. Solvent Violet 8, C.I. Solvent Violet 13, C.I. Solvent Violet 14, C.I. Solvent Violet 21, C.I. Solvent Violet 27, C.I. Solvent Violet 28, C.I. Solvent Violet 36等が用いられる。赤色系整色用色素には、C.I. Solvent Red 24, C.I. Solvent Red 25, C.I. Solvent Red 27, C.I. Solvent Red 30, C.I. Solvent Red 49, C.I. Solvent Red 52, C.I. Solvent Red 100, C.I. Solvent Red 109, C.I. Solvent Red 111, C.I. Solvent Red 121, C.I. Solvent Red 135, C.I. Solvent Red 168, C.I. Solvent Red 179等が用いられる。橙色系整色用色素には、C.I. Solvent Orange 60等が用いられる。

本発明のポリエステル樹脂組成物に含まれる整色剤は、その濃度20mg/リットルのクロロホルム溶液について、光路長1cmにおいて測定したとき、波長380~780nmの領域の吸収スペクトルの最大吸収波長が、540~600nmの範囲内にあり、かつ、

前記クロロホルム溶液、光路長1cmにおいて測定したとき、波長400nm, 500nm, 600nm及び700nmの可視光スペクトルにおける吸光度 A_{400} , A_{500} , A_{600} 及び A_{700} の、前記最大吸収波長可視光スペクトルにおける吸光度 A_{max} に対する比が、下記式(1)~(4)：

$$0.00 \leq A_{400} / A_{max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.05 \quad (4)$$

を満たすものである。

上記式(1)～(4)において、 A_{400} 、 A_{500} 、 A_{600} 、及び A_{700} 、はそれぞれ波長400nm、500nm、600nm、及び700nmの可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表し、 A_{\max} は最大吸収波長における可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。

ここで吸収スペクトルとは、通常分光光度計によって測定されるスペクトルであるが、本発明のポリエステル樹脂組成物に含有される整色剤の溶液の吸収スペクトルの最大吸収波長が540nm未満の場合は得られるポリエステル樹脂組成物の赤味が強くなり、またそれが600nmを超える場合は得られるポリエステル樹脂組成物の青味が強くなるため好ましくない。最大吸収波長の範囲は545～595nmであることが好ましく、550～590nmであることが更に好ましい。

また本発明のポリエステル樹脂組成物に含有される整色剤の、濃度20mg/Lのクロホルム溶液の光路長1cmにおいて、最大吸収波長での吸光度に対する上記に示す各波長での吸光度の割合が式(1)～(4)のいずれか一つでも満たさない場合、得られるポリエステル樹脂組成物の着色が大きくなり好ましくない。上記式(1)～(4)に示される A_{400} / A_{\max} 、 A_{500} / A_{\max} 、 A_{600} / A_{\max} 及び A_{700} / A_{\max} の値は、それぞれ下記式(6)～(9)の範囲内にすることが好ましい。

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.15 \quad (6)$$

$$0.30 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.60 \quad (7)$$

$$0.60 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 0.95 \quad (8)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.03 \quad (9)$$

〔上記式中、 A_{400} 、 A_{500} 、 A_{600} 、 A_{700} 、及び A_{max} は前記に同じ。〕

更に本発明のポリエステル樹脂組成物に含有される上述の整色剤の含有量が、0.1質量ppm未満の場合、ポリエステル樹脂組成物の黄色味が強くなる。一方、それが10質量ppmを超える場合、明度が弱くなり見た目に黒味が強くなる為好ましくない。整色剤の含有量は0.3質量ppm～9質量ppmの範囲内にあることが好ましく、0.5～8質量ppmの範囲内にあることが更に好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物の見掛け白色カラーは、整色剤により調整される。すなわち、ポリエステル樹脂組成物を、140℃において2時間熱処理し結晶化をすすめた後の、 $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 値が-9～0の範囲内にあり、カラー b^* 値が-2～+10の範囲内にあることが好ましい。 a^* 値及び b^* 値は含有される整色剤の量によって変化するが、 a^* 値が-9より小さい場合、ポリエステル樹脂組成物の緑色味が強くなり、それが0より大きい場合は赤味が強くなり好ましくない。また b^* 値が-2より小さい場合、ポリエステル樹脂組成物の青味が強くなり、またそれが+10より大きい場合は黄色味が強くなって好ましくない。 a^* 値は-8～-1の範囲内にあることがより好ましく、-7.5～-2の範囲にあることが更に好ましい。また b^* 値は、-1～+9の範囲内にあることがより好ましく、0～8の範囲内にあることが更に好ましい。

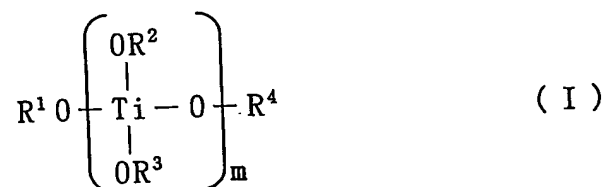
本発明のポリエステル樹脂組成物に含まれる整色剤は、JIS K 7120に記載の質量減少開始温度測定法に従って、窒素ガス雰囲気内において、昇温速度10℃/分の条件で熱天秤にて測定した質量減少開始温度(T_1)が250℃以上であることが好ましい。質量減少開始温度は、整色剤が有している耐熱性の指標となる。この質量減少開始温度が250℃未満である場合、整色剤の耐熱性が不十分であり、こ

のため最終的には得られるポリエステル樹脂組成物の着色の原因となることがある。この質量減少開始温度は300℃以上500℃以下であることが更に好ましい。また、芳香族ポリエステルポリマーが熔融状態にある温度において分解しないことが更に好ましい。

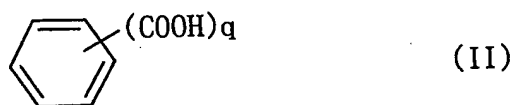
本発明のポリエステル樹脂組成物に含まれる芳香族ポリエステルポリマーの製造方法には格別の制限はなく、通常知られている製造方法を用いることができる。すなわち、まずテレフタル酸などのジカルボン酸成分と、エチレングリコールのようなグリコール成分とを、直接エステル化反応させるか、若しくはテレフタル酸ジメチルのようなジカルボン酸成分の低級ジアルキルジエステルと、エチレングリコールのようなグリコール成分とをエステル交換反応させ、ジカルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を製造する。次にこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって目的とする芳香族ポリエステルポリマーが製造される。芳香族ポリエステルポリマー以外の他のポリエステル構造を共重合成分として含む場合には、芳香族ポリエステル成分と共重合成分とを共重合するか、若しくは当該両ポリエステルを通常知られている製造方法を用いて製造し、両ポリエステルをブレンドする等の手法を採用することができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物に含まれる芳香族ポリエステルポリマーは、チタン化合物及びアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含む触媒を用いて製造されたものを包含する。前記チタン化合物には、格別の限定はなくポリエステルの重縮合触媒として一般に使用されるチタン化合物、例えば、酢酸チタン及びテトラ-*n*-ブトキシチタンなどが挙げられる。好ましくは、チタン化合物は、下記一般式(I)で表わされる化合物、又は一般式(I)で表わされる化合物と下記一般式(II)で表わされる芳香

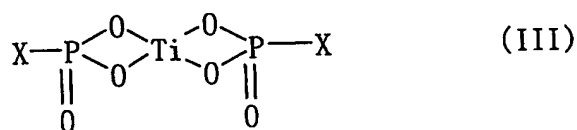
族多価カルボン酸若しくはその無水物とを反応させた生成物、又は下記一般式 (III) で表される化合物から選ばれる。



〔上記式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互いに独立に、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は 1 ～ 4 の整数を示し、かつ m が 2、3 又は 4 の場合、2 個、3 個又は 4 個の R^2 及び R^3 は、互に同一であってもよく、互いに異なってもよい。前記アルキル基は 1 ～ 10 個の炭素原子を含むものであることが好ましく、より好ましくは 1 ～ 6 個の炭素原子を含むものである。〕



〔上記式 (II) 中、 q は 2 ～ 4 の整数を表わす。〕



〔上記式 (III) 中、 X は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、アルコキシ基、または炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アリールオキシ基である。〕

一方、重縮合用触媒用アルミニウム化合物にも格別の限定はないが、アルミニウムアセチルアセトネートなどが安定で取扱いが容易な点において優れている。また、これらチタン化合物とアルミニウム化合物はそれぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよ

いが、チタン化合物を単独で用いることが特に好ましい。上記一般式 (I) で表わされる化合物、及び一般式 (I) で表わされる化合物と上記一般式 (II) で表わされる芳香族多価カルボン酸若しくはその無水物とを反応させた生成物、及び上記一般式 (III) で表される化合物は、それを単独で用いても良好な結果が得られる。

また、芳香族ポリエステルポリマーを製造する際において用いる重合触媒として、アンチモン化合物及び／又はゲルマニウム化合物を用いることができる。ここで、アンチモン化合物及びゲルマニウム化合物には特に限定はなく、ポリエステルの重合触媒として一般的なアンチモン化合物及びゲルマニウム化合物を用いることができる。例えば三酸化二アンチモン、酢酸アンチモン、五塩化アンチモン、二酸化ゲルマニウム又はゲルマニウムテトラアルコキシドなどを用いることができる。これらの中では、三酸化二アンチモン及び／又は二酸化ゲルマニウムを用いることが好ましい。

前記一般式 (I) で表わされるテトラアルコキサイドチタンおよび／またはテトラフェノキサイドチタンとしては、 $R^1 \sim R^4$ の各々がアルキル基および／またはフェニル基である限り、格別の限定はなく、テトライソプロポキシチタン、テトラ- n -プロポキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタンなどが好ましく用いられる。また、上記チタン化合物と反応させる一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸またはこれらの無水物が好ましく用いられる。上記チタン化合物と芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させるには、例えば以下の操作により行う。すなわち芳香族多価カルボン酸またはその無水物の全部若しくは一部とを溶媒に溶解し、これにチタン化合物を滴下し、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で30分以上反

応させればよい。また、必要に応じて、チタン化合物を滴下した後、残りの芳香族カルボン酸またはその無水物を添加してもよい。更に一般式 (III) で表される化合物は、一般式 (I) で表される化合物と、モノアルキルホスホン酸、モノアリールホスホン酸、モノアルキルホスフェート、又はモノアリールホスフェートとを、70～150℃の温度範囲内で反応させることによって得ることができる。

さらに本発明のポリエステル樹脂組成物において、芳香族ポリエステルポリマーがチタン化合物及びリン化合物を含む触媒を用いて製造されたものであって、その触媒に含まれるリン元素のチタン金属元素に対するモル比率が、下記式 (5) :

$$1 \leq M_P / M_{Ti} \leq 15 \quad (5)$$

[但し、式 (5) 中、 M_P 及び M_{Ti} は、それぞれ、前記芳香族ポリエステルポリマー中に含有されるリン元素及びチタン金属元素のミリモル濃度を表す。]

を満たすものであり、かつそのポリエステル樹脂組成物に溶解含有されている触媒残留物中のチタン金属元素モル量が、前記ポリマーの構成成分として含まれる全ジカルボン酸のモル量の $2 \times 10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3} \%$ であることが好ましい。

ここで芳香族ポリエステルポリマー中に含有されているポリエステル可溶性チタン化合物に由来するチタン金属元素には、酸化チタンのようにポリエステルに不溶性の無機チタン化合物に由来するチタン金属元素は含まれず、通常触媒として用いられている有機のチタン化合物、及び艶消し剤として使用される酸化チタンに不純物として含有されている有機チタン化合物に由来するチタン金属元素に限定される。該チタン金属元素量が $2 \times 10^{-3} \%$ 未満の場合、重縮合反応が十分に進行しないことがあり、またそれが $15 \times 10^{-3} \%$ を超える場合、得られるポリエステル樹脂組成物のカラーが黄色味を帯び

、更に耐熱性が低下することがある。チタン金属元素の含有量は $3 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \%$ の範囲内にあることが更に好ましい。また、芳香族ポリエステルポリマーに含まれるポリエステル可溶性化合物に由来するチタン金属元素に対するリン元素のモル比率 M_p / M_{Ti} が、1より小さい場合は、得られるポリエステル組成物のカラーが黄色味を帯び、また、15を超える場合は重縮合反応が遅くなることがある。 M_p / M_{Ti} の範囲は、2以上10以下の範囲内にあることが更に好ましい。

上述したように、ポリエステル樹脂組成物に含まれるポリエステル可溶性化合物に由来するチタン金属元素とリン元素とを好ましいモル比率に保つためには、チタン含有触媒の存在下に製造されたポリエステル組成物中にリン化合物を添加する。又は例えば上記一般式 (III) で表される化合物を触媒として用いても達成することができる該リン化合物としては特に制限はないが、好ましくはリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、又はこれらのアルキル、アリールエステル、ホスホノアセテート系化合物から選ばれることが特に好ましい。前記リン化合物のポリエステル組成物中への添加方法は、エステル交換反応またはエステル化反応が実質的に終了した後であればいつでもよいが、通常はエステル化反応、若しくはエステル交換反応が終了した後直ちに添加し、その後重縮合反応に供することが好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物の固有粘度（溶媒：オルトクロロフェノール、測定温度：35℃）には特に制限はないが、それは通常、繊維やフィルム、ボトル等の樹脂成形品において通常使用することが出来る範囲内にあることが好ましく、具体的には0.40～1.00の範囲内にあることが好ましい。また、本発明のポリエステル樹脂組成物は固相重合によって固有粘度を高めたものであることが好ま

しい。

また本発明のポリエステル樹脂組成物は、必要に応じて、少量の添加剤、例えば滑剤、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を含んでいてもよい。例えば酸化チタンなどの艶消剤及び酸化防止剤が添加されていることが好ましい。これら少量の添加剤中には真比重5.0以上の金属、ハロゲン元素の含有量が極めて少ないことが好ましい。前記酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤を用いることが好ましい。具体的にはペンタエリスリトールーテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、3,9-ビス〔2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエステル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、1,1,3-トリス〔2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,3,5-トリス〔4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンゼン)イソフタル酸、トリエチルグリコールービス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオールービス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,2-チオ-ジエチレンービス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、及びオクタデシル-〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等が挙げられる。これらヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量はポリエステル樹脂組成物に対して1質量%以

下であることが好ましい。それが1質量%を超えると、成形時の異物発生の原因となることがある。また添加量が1質量%を超えると、酸化防止剤の熔融安定性向上の効果が飽和してしまうことがある。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は、0.005~0.5質量%の範囲内にあることがより好ましい。またこれらヒンダードフェノール系酸化防止とチオエーテル系二次酸化防止剤を併用して用いてもよい。該酸化防止剤をポリエステル樹脂組成物に添加する方法には特に制限はなく、先述の芳香族ポリエステルポリマーの製造段階、若しくは後述のポリエステル樹脂組成物の製造段階（例えば整色剤を添加する段階）のいずれにおいて添加してもよい。好ましくは芳香族ポリエステルポリマーの製造工程における少なくとも1段階、例えばエステル交換反応、またはエステル化反応の終了後、重合反応が完了するまでの間の任意の段階でその反応混合物に添加することが好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造に際し、前記整色剤を、芳香族ポリエステルポリマーの製造工程の少なくとも1段階において、その反応混合物に添加されたものであることが好ましい。これらの段階のなかでも重合反応が終了するまでの任意の段階で添加することがより好ましい。特にエステル化反応もしくはエステル交換反応が終了した後、整色剤を添加して、重縮合反応に供することが更に好ましい。また、整色剤を、芳香族ポリエステルポリマー中に、それが熔融状態にあるときに練り込むこともできる。

本発明のポリエステル樹脂組成物を製造するに際し、整色剤として青色系整色用色素と紫色系整色用色素とを90:10~40:60の範囲内の質量比で含むように用いること、あるいは青色系整色用色素と赤色系または橙色系整色用色素とを、98:2~80:20の範囲内の質量比で含むように用いることが好ましい。ここで青色系整色用色素

とは、一般に市販されている整色用色素の中で、カラー名が「Blue」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光スペクトルにおける最大吸収波長が580～620nm程度にあるものを用いることが好ましい。同様に紫色系整色用色素としては市販されている整色用色素の中で「Violet」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が560～580nmにあるものを用いることが好ましい。赤色系整色用色素とは、市販されている整色用色素の中で「Red」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が480～520nm程度にあるものを用いることが好ましい。橙色系整色用色素とは市販されている整色用色素の中で、「Orange」と表記されているものである。

ここで青色系整色用色素と紫色系整色用色素とを併用する場合、青色系整色用色素の使用量が質量比90：10より多量に用いる場合には、得られるポリエステル樹脂組成物の a^* 値が小さくなって緑色を呈する。またそれが40：60より少量で用いられる場合は、 a^* 値が大きくなって赤色を呈してくることがある。同様に青色系整色用色素と、赤色系整色用色素又は橙色系整色用色素とを併用する場合、青色系整色用色素の使用量が、質量比98：2より大きい場合は、得られるポリエステル樹脂組成物の a^* 値が小さくなって緑色を呈する。またそれが、80：20よりも小さい場合は、 a^* 値が大きくなって赤色を呈してくることがある。前記整色用色素が、青色系整色用色素と紫色系整色用色素を80：20～50：50の範囲内の質量比で含むように用いること、あるいは青色系整色用色素と赤色系または橙色系整色用色素を95：5～90：10の範囲内の質量比で含むように用いることがより好ましい。

本発明の整色させたポリエステル樹脂組成物は、既知の溶融成形

法により所望の形状・寸法を有する整色されたポリエステル樹脂成形加工製品に成形することができる。前記成形加工製品は繊維製品、フィルム製品、その他の成形品、例えばボトル製品及び射出成形製品などを包含する。

本発明のポリエステル樹脂組成物から繊維製品を製造する方法には格別の制限はなく、従来既知の熔融紡糸方法が用いられる。例えば乾燥したポリエステル樹脂組成物を、 270°C ～ 300°C の温度において熔融紡糸することが好ましく、熔融紡糸の引取り速度は $400\sim 500$ $\text{m}/\text{分}$ であることが好ましい。紡糸速度がこの範囲内にあると、得られる繊維製品の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また紡糸時に使用する口金の形状についても特に制限は無く、円形、異形、中実、中空などのいずれであってもよい。また前記熔融紡糸工程において得られた未延伸フィラメントに対する延伸は未延伸フィラメントを一旦巻き取ってから施してもよく、或は、巻き取ることなく連続的に施してもよい。更に本発明のポリエステル繊維製品の風合を改良するために、これにアルカリ減量処理を施すことが好ましい。

本発明のポリエステルフィルム製品を製造する方法には特に限定はなく、従来既知の熔融製膜方法が用いられる。例えば乾燥した整色されたポリエステル樹脂組成物を 270°C ～ 300°C の範囲で熔融してシート状に押し出し、冷却ドラムで冷却して未延伸フィルムを作製する。次にこの未延伸フィルムを二軸方向に延伸し、熱固定し、必要であれば熱弛緩処理する。その際、フィルム製品の表面特性、密度、熱収縮率の性質は、延伸条件その他の製造条件により変化するので、必要に応じて適宜条件を選択する。

本発明のポリエステル樹脂成形加工製品としては、ボトル製品やその他の射出成形品が挙げられるが、これらを製造する方法には特

に限定はなく、従来既知の熔融成形方法が用いられる。例えば乾燥した整色されたポリエステル樹脂組成物を270℃～300℃の温度で熔融し、射出成形機を用いて、0～80℃程度の温度の金型中にポリエステル樹脂組成物の熔融物を流し込んで成形する。ボトル製品を成形する場合は、ボトル成形用の金型を使用してプリフォームを成形した後、ブロー成形機を用いてボトル形状に成形する方法を用いることが好ましい。本発明においてボトル製品とはボトルのみならず、ボトルプリフォームも包含するものである。

実施例

本発明をさらに下記実施例により具体的に説明する。但し、本発明の範囲はこれら実施例により限定されるものではない。尚、固有粘度、カラー、チタン含有量及び紡糸口金に発生する付着物の層の高さ等については、下記記載の方法により測定した。

(1) 固有粘度：

ポリエステル樹脂組成物チップを、100℃、60分間の溶解操作によりオルトクロロフェノールに溶解した。得られた希薄溶液を、35℃でウベローデ粘度計を用いて測定した粘度の値から固有粘度を算出した。

(2) ジエチレングリコール含有量：

ヒドラジンヒドラート（抱水ヒドラジン）を用いてポリエステル樹脂組成物チップを分解し、この分解生成物中のジエチレングリコールの含有量を、ガスクロマトグラフィー（ヒューレットパッカード社製、モデルHP6850）を用いて測定した。

(3) カラー（L*値、a*値、b*値）

・チップの場合

ポリエステル樹脂組成物チップを285℃、真空下で10分間熔融し

、これをアルミニウム板上で厚さ 3.0 ± 1.0 mmのプレートに成形した。その後ただちに氷水中で急冷し、このプレートを 140°C 、2時間、乾燥し結晶化処理を施した。その後、得られたプレートを色差計調整用の白色標準プレート上に置き、JIS Z-8729に準拠して、プレート表面の L^* 及び b^* 値を、ミノルタ社製ハンター型色差計（CR-200型）を用いて測定した。 L^* は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、 b^* はその値が大きいほど黄着色の度合いが大きいことを示す。

・繊維の場合

繊維を常法により筒編とした後、編地を4枚重ね合わせ、その L^* 及び b^* 値を前記と同様の測定方法により測定した。

（4）真比重5.0以上の金属成分定性分析

ポリエステル樹脂組成物サンプルを硫酸アンモニウム、硫酸、硝酸、過塩素酸とともに混合し、これを約 300°C で9時間湿式分解した。その分解液を蒸留水で希釈し、理学電機工業株式会社製ICP発光分析装置（JY170, ULTRACE）に供して定性分析し、真比重5.0以上の金属元素の存在の有無を確認した。1質量ppm以上の存在が確認された金属元素について、その元素含有量を記録した。

（5）ポリエステルに可溶性のチタン、アルミニウム、アンチモン、マンガン、ゲルマニウム、コバルト、リン含有量

ポリエステル樹脂組成物中のポリエステルに可溶性のチタン元素量、アルミニウム元素量、アンチモン元素量、マンガン元素量、ゲルマニウム元素量、コバルト元素量、リン元素量を測定するために、粒状のポリエステル樹脂組成物サンプルをスチール板上で加熱溶解した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成形体を作成した。この試験体を蛍光X線装置（理学電機工業株式会社製、ZSX100e型）に供して、上記元素の含有量を測定した。ただし、艶消剤として

酸化チタンを添加したポリエステル樹脂組成物中のチタン元素量については、ポリエステル樹脂組成物サンプルをオルトクロロフェノールに溶解した後、0.5規定塩酸で抽出操作を行った。この抽出液について日立製作所製Z-8100形原子吸光光度計を用いて定量を行った。ここで0.5規定塩酸抽出後の抽出液中に酸化チタンの分散が確認された場合は遠心分離機で酸化チタン粒子を沈降させた。次に傾斜法により上澄み液のみを回収して、この回収液を前記と同じ測定に供した。これらの操作によりポリエステル樹脂組成物中に艶消し用酸化チタンを含有していても、ポリエステルの可溶性のチタン化合物に由来するチタン元素の定量が可能となる。

(6) 紡糸口金に発生する付着物の層の高さ：

供試ポリエステル樹脂組成物をチップに成形し、これを290℃で溶融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出した。引取り速度：600m／分で2日間紡糸し、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステル樹脂組成物の溶融物のフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステル樹脂組成物の成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステル樹脂組成物の成形性の指標である。

(7) ヘーズ

・ボトルプリフォームの場合

射出成形開始後5ショット目以降の試料から採取された1個のプリフォーム成形体試料の胴部の長さ方向の中央箇所をサンプリングした。その部分のヘーズを日本電色工業社製濁度計（HDH-1001DP）を用いて測定した。

・フィルムの場合

溶融押出機から回転冷却ドラム上に溶融押出して成形されたシー

ト状物を急冷固化して厚さ500 μ mの未延伸フィルム（シート）を作成した。そのフィルムのヘーズを日本電色工業社製濁度計（HDH-1001DP）にて測定した。

（８）整色剤の質量減少開始温度

JIS K7120に従って理学電機工業株式会社製TAS-200熱天秤を用いて供試試料を窒素雰囲気中、昇温速度10℃／分で加熱して、その質量減少開始温度を測定した。

参考例 1 チタン触媒 A の合成

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2質量％）に、テトラ-*n*-ブトキシチタンを、無水トリメリット酸 1 モルに対して 1 / 2 モルの割合で添加した。そしてこの混合物を、空气中常圧下で80℃に保持して60分間反応せしめた。その後反応混合液を常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させた。析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥せしめ、目的の化合物を得た。これを以後チタン触媒 A と記す。

参考例 2 チタン触媒 B の合成

エチレングリコール131質量部中にモノ-*n*-ブチルホスフェート3.5質量部を120℃に10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液134.5質量部に、さらにエチレングリコール40質量部を加えた後、これにテトラ-*n*-ブトキシチタン3.8質量部を溶解させた。得られた反応混合液を120℃で60分間攪拌し、チタン化合物とモノ-*n*-ブチルホスフェートとを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は0.3質量％であり、リン元素のチタン金属元素に対するモル比率 M_P / M_{Ti} は2.0であった。更に詳細な分析の結果、この白色スラリーの触媒は上記一般式（III）に記載の化学構造式において、Xが*n*-ブチル基を表す化合物であることが確認された。これを以後チタン

触媒 B と記す。

参考例 3 整色剤の可視光吸収スペクトル測定、整色剤の調製

表 1 に示す整色用色素を室温で濃度 20mg/L のクロロホルム溶液とし、この溶液を光路長 1 cm の石英セルに充填した。対照セルにはクロロホルムのみを充填して、日立分光光度計 U-3010 を用いて、380~780nm の可視光領域での可視光吸収スペクトルを測定した。整色剤 2 種を混合する場合は合計で濃度 20mg/L となるようにした。最大吸収波長とその波長における吸光度に対する、400, 500, 600, 700nm の各波長での吸光度の割合を測定した。更に粉末の整色剤の熱質量減少開始温度を測定した。結果を表 1 に示す。尚、実施例、比較例でこれら整色剤をポリエステル製造工程で添加する場合は、100℃ の温度で、原料として用いるグリコール溶液に対し、濃度 0.1 質量% となるように、溶解または分散させて調製した。

表 1

	整色剤名称	混合比率	最大吸収波長 nm	吸光度の割合 ^{*1}				重量減少開始温度℃
				400nm	500nm	600nm	700nm	
整色剤 A	C.I. Solvent Blue 45 (Clariant Japan)	60:40	580	0.10	0.41	0.76	0.00	360
整色剤 B	C.I. Solvent Blue 45 (Clariant Japan)	80:20	580	0.12	0.35	0.78	0.00	380
整色剤 C	C.I. Solvent Red 52 (有本化学)	100:0	580	0.28	0.93	0.03	0.00	440
整色剤 D	C.I. Solvent Green 20 (有本化学)	100:0	685	0.25	0.06	0.48	0.98	400

*1 最大吸収波長の吸光度に対する各波長下での吸光度の割合

実施例 1

(1) ポリエステル樹脂組成物チップの製造

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部の混合物と、参考例1で調製したチタン触媒A 0.016質量部とを、加圧反応が可能なSUS製容器に仕込んだ。反応容器と0.07MPaの加圧を施し140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、反応混合物にさらにトリエチルホスホノアセテート0.023質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

この反応生成物に表1に示す整色剤A：0.1質量%のエチレングリコール溶液0.2質量部を添加した。この反応混合液を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度：0.63、ジエチレングリコール含有量：1.3質量%の整色されたポリエステル樹脂組成物を得た。さらにこれをチップ化した。測定結果を表2，3に示す。

(2) ポリエステル繊維の製造

前記整色されたポリエステル樹脂組成物チップを、160℃で4時間乾燥後、紡糸温度285℃、引取り速度400m/分で熔融紡糸し、ヤーンカウント：333dtex/36filの未延伸糸条を製造した。これを4.0倍に延伸して、ヤーンカウント：83.25dtex/36filの延伸糸を得た。得られた延伸糸から筒編み布帛を製造した。測定結果を表4に示す。

(3) ポリエステルフィルムの製造

前記整色されたポリエステル樹脂組成物チップを、160℃で4時間乾燥後、285℃で熔融状態とし、回転しているキャストイングドラムに押出して、シート状物を得た。なお、キャストイングドラムは熔融物がキャストされる直前の表面温度が30℃で、その後表面温度は徐々に40℃まで上がっていた。また、予めキャストイングドラ

ムに熔融物がキャストされた直後で、シート状物のキャストイングドラムとは異なる面側の位置に、ワイヤー状の電極を設置しておいた。この電極によってシート状物を静電印加させ、キャストイングドラムに密着させた。その結果厚さ500 μ mの未延伸ポリエステルフィルムを得た。評価結果を表4に示す。

(4) ポリエステル樹脂成形加工製品の製造 (ボトルプリフォームの製造)

前記整色されたポリエステル樹脂組成物チップを160℃で4時間結晶化及び乾燥を行った後、充填塔式固相重合塔に移した。窒素流通下215℃で固相重縮合を行い、重合時間の調整を行うことにより固有粘度が0.76のチップを得た。この固相重縮合したチップを射出成形機にて、シリンダー温度275℃、スクリー回転数160rpm、1次圧時間3.0秒、金型冷却温度10℃、サイクル30秒で射出成形し、外径約28mm、内径約19mm、長さ136mm、胴部肉厚4mm、質量約56gの円筒状のプリフォームを得た。評価結果を表4に示す。

実施例 2

実施例1と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造した。それから、実施例1と同様にしてポリエステル繊維、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームを製造した。

但し、整色されたポリエステル樹脂組成物の調製において、整色剤の種類及び添加量を表2に示す種類及び添加量に変更した。測定結果を表3及び4に示す。

実施例 3

実施例1と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造した。それから、実施例1と同様にしてポリエステル繊維、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームを製造した。

。 但し、ポリエステルポリマーの製造において、トリエチルホスホノアセテートの添加を省略し、整色剤の種類及び添加量を表2に記載のように変更した。測定結果を表3及び4に示す。

実施例 4

実施例1と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造した。それから、実施例1と同様にしてポリエステル繊維、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームを製造した。

。 但し、整色されたポリエステル樹脂組成物を下記方法により調製した。

予め225質量部のオリゴマーが滞留する反応器内に、前記オリゴマーを攪拌しながら、窒素雰囲気中で、255℃、常圧下に維持された条件下に、179質量部の高純度テレフタル酸と95質量部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを、一定速度で供給した。反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去しながら、エステル化反応を4時間実施させ、反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上であり、生成されたオリゴマーの重合度は、約5～7であった。

前記エステル化反応によって得られたオリゴマー225質量部を重縮合反応槽に移した。重縮合触媒として、参考例2で調製したチタン触媒B：1.5部と、表1に示す整色剤A：0.1質量%のエチレングリコール溶液：0.32質量部を投入した。引き続き系内の反応温度を255から290℃に、また、反応圧力を大気圧から30Paに、それぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。その結果固有粘度：0.63、ジエチレングリコール含有量：1.3質量%の整色されたポリエス

テル樹脂組成物を得た。さらにこれをチップ化した。測定結果を表 3 に示す。得られたチップから製造された成形加工製品の測定結果を表 4 に示す。

実施例 5

実施例 4 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造した。それから、実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームを製造した。

但し、ポリエステル樹脂の調製において、チタン触媒 B の代りに、表 2 に示す触媒及び安定剤を用いた。

測定結果を表 3 及び 4 に示す。

実施例 6

実施例 1 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、それから、実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、ポリエステル樹脂の調製において、重縮合原料：テレフタル酸ジメチルの代りに、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルを用い、それによって、得られたポリエステル樹脂は、固有粘度：0.60及びジエチレングリコール含有量：1.0質量%を有するものであった。

また、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームは製造しなかった。

実施例 7

実施例 1 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、それから、実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、ポリエステル樹脂の調製において、エチレングリコールの

代りにトリメチレングリコールを使用し、重合温度を、290℃から265℃に変更した。さらに、チタン触媒Aの代りに、表2に記載の触媒を用いた。得られたポリエステル樹脂の固有粘度は0.70であった。

さらに、ポリエステル繊維の熔融紡糸温度を、285℃から260℃に変更した。ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームは製造されなかった。

測定結果を表3及び4に示す。

実施例 8

実施例1と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、それから、実施例1と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、原料テレフタル酸ジメチルの代りに、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルを用い、エチレングリコールの代りにトリメチレングリコールを用いた。また重合温度を、290℃から265℃に変更し、チタン触媒Aの代りに、表2に記載の触媒を用いた。得られたポリエステル樹脂の固有粘度は0.65であった。

またポリエステル繊維の製造において、熔融紡糸温度を、285℃から260℃に変更した。ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームは製造されなかった。

測定結果を表3及び4に示す。

実施例 9

実施例1と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、それから、実施例1と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、原料エチレングリコールの代りに、テトラメチレングリコールを使用し、重合反応温度を、290℃から255℃に変更した。また

、チタン触媒 A の代りに表 2 に示す触媒を用いた。得られたポリエステル樹脂の固有粘度は 0.70 であった。

またポリエステル繊維の製造において、熔融紡糸温度を、285℃から 260℃に変更した。ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームは製造しなかった。

測定結果を表 3 及び 4 に示す。

実施例 10

実施例 1 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、それから、実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、原料テレフタル酸ジメチルの代りに 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルを用い、エチレングリコールの代りにテトラメチレングリコールを用いた。また、重合反応温度を 290℃から 265℃に変更し、チタン触媒 A の代りに、表 2 に示す触媒を用いた。得られたポリエステル樹脂の固有粘度は 0.65 であった。

またポリエステル繊維の製造において、熔融紡糸温度を 280℃から 260℃に変更した。ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームは製造しなかった。

測定結果を表 3 及び 4 に示す。

比較例 1

実施例 1 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造した。それから、実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームを製造した。

但し、チタン触媒 A の代りに、表 2 に記載の触媒を表 2 に記載の添加量で用いた。またポリエステル樹脂に整色剤を含有させなかった。

測定結果を表 3 及び 4 に示す。

比較例 2 ～ 4

比較例 2 ～ 4 の各において、実施例 1 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造した。それから、実施例 1 と同様にしてポリエステル繊維、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームを製造した。

但し、整色剤の種類及び添加量を、表 2 に記載されているように変更した。

測定結果を表 3 及び 4 に示す。

比較例 5

実施例 1 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物からポリエステル繊維、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトルプリフォームを製造した。

但し、整色されたポリエステル樹脂組成物の製造工程を下記のように、変更した。

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物と、酢酸マンガン四水和物0.032質量部を、攪拌機、精溜塔及びメタノール留出コンデンサーを装備した反応器に仕込んだ。次に反応器内の温度を140℃から240℃まで徐々に昇温しつつ、反応の結果生成するメタノールを系外に留出させながら、エステル交換反応を行った。この反応混合液に、リン酸トリメチル0.02質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。得られた反応生成物を、攪拌装置、窒素導入口、減圧口及び蒸留装置を装備した反応容器に移した。これに三酸化二アンチモン0.045質量部を添加して290℃まで昇温し、30Pa以下の高真空で重縮合反応を行って、整色剤を含まないポリエステル樹脂を得た。実施例 1 と同様に成形評価を行った。測定結果を表 3 ～ 4 に示す。

表 2

項目 実施例No	ジカルボン酸成分	グリコー ル成分	エステル交換触媒		重縮合触媒		リン化合物		整色剤	
			種類	量 (mmol%)	種類	量 (mmol%)	種類	量 (mmol%)	種類	添加量 (含有量) (質量ppm)
実施例 1	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤 A	2
実施例 2	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤 B	2
実施例 3	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		—	—	整色剤 A	5
実施例 4	DMT	EG	—	—	チタン触媒 B	7	—	—	整色剤 A	1.5
実施例 5	DMT	EG	—	—	ALAA/LIA	15/10	—	—	整色剤 A	3
実施例 6	DMN	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤 A	2
実施例 7	DMT	TRMG	TBT	30	同左		—	—	整色剤 A	2
実施例 8	DMN	TRMG	TBT	30	同左		—	—	整色剤 A	2
実施例 9	DMT	TEMG	TBT	40	同左		—	—	整色剤 A	2
実施例 10	DMN	TEMG	TBT	40	同左		—	—	—	—
比較例 1	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤 C	2
比較例 2	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤 D	2
比較例 3	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤 A	12
比較例 4	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TMP	28	—	—
比較例 5	DMT	EG	MNA	25	SB0	30				

表 3

表 3		項目	固有粘度	DEG (wt%)	カラー				含有元素 (mmol%)					真比重5.0以 上の金属成 分定性分析	M _p /M _{Ti} 比率
					L*	a*	b*	Ti*	P [‡]	Al	Sb	Mn			
実施例No															
実施例 1			0.63	1.3	80.0	-6.7	1.9	5	15	0	0	0	検出されず	3.0	
実施例 2			0.63	1.3	79.5	-6.8	2.1	5	14	0	0	0	検出されず	2.8	
実施例 3			0.63	1.3	73.0	-6.6	2.1	5	0	0	0	0	検出されず	0	
実施例 4			0.63	1.3	80.5	-7.0	1.0	7	14	0	0	0	検出されず	2.0	
実施例 5			0.63	1.3	79.0	-6.4	2.0	0	0	15	0	0	検出されず	—	
実施例 6			0.60	1.0	73.0	-5.5	2.7	5	16	0	0	0	検出されず	3.2	
実施例 7			0.70	—	81.2	-7.1	3.0	29	0	0	0	0	検出されず	0	
実施例 8			0.65	—	75.0	-6.6	2.6	29	0	0	0	0	検出されず	0	
実施例 9			0.70	—	80.1	-7.2	-1.0	40	0	0	0	0	検出されず	0	
実施例 10			0.65	—	76.2	-6.6	0.2	39	0	0	0	0	検出されず	0	
比較例 1			0.63	1.3	81.5	-6.7	11.5	5	0	0	0	0	検出されず	2.8	
比較例 2			0.63	1.3	80.1	4.0	2.1	5	14	0	0	0	検出されず	2.8	
比較例 3			0.63	1.3	80.7	-11.3	3.5	5	14	0	0	0	検出されず	3.0	
比較例 4			0.63	1.3	63.5	-3.5	-8.6	5	15	0	0	0	検出されず	—	
比較例 5			0.63	0.7	73.5	-6.5	2.0	0	25	0	330 [‡]	71 [‡]	Mn, Sb	—	

表 4

表 4	項目	ポリエステル繊維評価					ポリエステルフィルム ヘーズ (%)	ポリエステルボトム プリフォーム ヘーズ (%)
		口金異物堆積高さ μm	カラー			ヘーズ (%)		
			L*	a*	b*			
実施例No								
実施例 1	3	95.2	-0.8	2.0	0.4	1.2		
実施例 2	4	95.3	-0.7	2.1	0.5	1.2		
実施例 3	3	92.0	-0.8	2.2	0.5	1.5		
実施例 4	3	95.5	-0.8	1.2	0.4	1.3		
実施例 5	5	94.8	-0.7	2.1	0.5	1.5		
実施例 6	3	91.8	-0.6	2.6	—	—		
実施例 7	6	93.3	-1.1	2.8	—	—		
実施例 8	3	92.1	-1.0	2.5	—	—		
実施例 9	4	93.2	-0.9	-1.1	—	—		
実施例 10	3	92.1	-0.8	0.1	—	—		
比較例 1	3	95.5	-0.7	10.4	0.3	1.3		
比較例 2	4	94.8	2.8	2.2	0.3	1.2		
比較例 3	3	95.1	-6.5	3.6	0.4	1.4		
比較例 4	3	86.4	-0.2	-7.6	0.6	2.1		
比較例 5	55	92.1	-0.8	2.1	2.1	7.2		

表 2 の〔註〕

DMT : テレフタル酸ジメチル、

DMN : 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、

EG : エチレングリコール、

TRMG : トリメチレングリコール、

TEMG : テトラメチレングリコール、

TBT : テトラ-*n*-ブトキシチタン、

MNA : 酢酸マンガン四水和物、

ALAA : アルミニウムアセチルアセトナート、

LIA : 酢酸リチウム、

SBO : 三酸化ニアンチモン、

TEPA : トリエチルホスホノアセテート、

TMP : リン酸トリメチル

エステル交換触媒、重縮合触媒及びリン化合物の量は、それぞれ DMT又はDMNのモル量を基準にするものである。

表 3 の〔註〕

DEG : ジエチレングリコール

カラー (L^* , a^* , b^*) はポリエステル樹脂組成物のチップを140℃、2時間熱処理した後の値である。

Ti^* : ポリエステル樹脂組成物中に含有されるポリエステルに可溶なチタン化合物に由来するチタン金属元素

$P^{\$}$: ポリエステル樹脂組成物中に含有されるリン元素

Al, Sb, Mnの含有元素の単位は質量ppm

M_p/M_{Ti} 比率 : 芳香族ポリエステルポリマー中の触媒に含まれるリン元素の、チタン金属元素に対するモル比率

含有元素の濃度 (mmol%) は、芳香族ポリエステルポリマーの繰返し単位1モルを基準にして算出したものである。

表 3 は、本発明に係る整色されたポリエステル樹脂組成物（実施例 1～10）は、実用上満足できる組成とカラー（ L^* 、 a^* 、 b^* ）を有し、かつ実用上十分な繊維形成性、フィルム形成性及び射出形成性並びに実用上満足できる物性を有していることを示している。しかし、比較例 1～4 に示されたポリエステル樹脂組成物はカラー（ L^* 、 a^* 、 b^* ）及び成形性が不十分であった。また、比較例 5 においては、触媒としてアンチモン化合物を用いているため、得られた整色剤を含まない樹脂のカラーは、満足できるものであったが、樹脂中の残留アンチモン量が大きく、熔融紡糸性が不満足なものであった。

実施例 11

（1）ポリエステル樹脂組成物チップの製造

テレフタル酸ジメチル 100 質量部とエチレングリコール 70 質量部の混合物と、エステル交換反応触媒として酢酸マンガンの四水和物 0.032 質量部を、攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを装備している反応器に仕込んだ。140℃から 240℃まで徐々に昇温しつつ、反応の結果生成するメタノールを反応器外に留出させながら、エステル交換反応を行った。この反応混合液にリン酸トリメチル 0.02 質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。得られた反応生成物に、表 1 に示す整色剤 A：0.1 質量%のエチレングリコール溶液：0.3 質量部、三酸化二アンチモン（重縮合触媒）：0.037 質量部、二酸化チタン：20 質量%、エチレングリコールスラリー：1.5 質量部を添加して、この反応混合物を攪拌装置、窒素導入口、減圧口及び蒸留装置を装備した反応容器に移した。次に反応容器内の温度を 300℃まで昇温し、30Pa 以下の高真空で重縮合反応を行った。その結果固有粘度：0.73、ジエチレングリコール含有量：0.7 質量%の整色されたポリエステル樹脂組成物を得た。この樹脂組成

物をチップ化した。整色されたポリエステル樹脂組成物の原料、触媒、添加物を表 5 に示し、測定結果を表 6 に示す。

(2) ポリエステル繊維の製造

前記チップを160℃において4時間乾燥し、乾燥チップを、紡糸温度295℃、巻取速度400m/分の条件下の熔融紡糸工程に供し、ヤーンカウント：333dtex/36filの未延伸糸を作った。次にこれを4.0倍に延伸して、ヤーンカウント：83.25dtex/36filの延伸糸を製造した。得られた延伸糸から筒編み布帛を作製し測定に供した。測定結果を表 6 に示す。

実施例12及び13

実施例12及び13の各において、実施例11と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、この組成物から、実施例11と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、実施例12においては整色剤Aの代りに、表1に記載の整色剤Bを使用し、実施例13においては、整色剤Aの使用量を、3質量ppmから5質量ppmに変更した。

測定結果を表 6 に示す。

実施例14

実施例11と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、この組成物から、実施例11と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、重縮合触媒として三酸化ニアンチモン(SB0)の代りに、二酸化ゲルマニウム(GE0)を表5に示す量で用いた。測定結果を表 6 に示す。

実施例15

実施例11と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、この組成物から、実施例11と同様にしてポリエステル繊維を

製造した。

但し、表 5 に記載されているように原料テレフタル酸ジメチルの代りに 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルを用いた。得られたポリエステルポリマーの固有粘度は 0.69 であり、そのジエチレングリコール含有量は 0.6 質量%であった。

測定結果を表 6 に示す。

比較例 6

実施例 11 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、この組成物から、実施例 11 と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、整色剤を用いなかった。

測定結果を表 6 に示す。

比較例 7 ～ 9

比較例 7 ～ 9 のそれぞれにおいて、実施例 11 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、この組成物から、実施例 11 と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、整色剤 A 及びその使用量を、表 5 に記載されているように変更した。

測定結果を表 6 に示す。

比較例 10

実施例 11 と同様にして、整色されたポリエステル樹脂組成物を製造し、この組成物から、実施例 11 と同様にしてポリエステル繊維を製造した。

但し、整色剤を使用せず、酢酸コバルト四水和物を表 5 に記載の添加量で用いた。

測定結果を表 6 に示す。

表 5

項目 実施例No	ジカルボ ン酸成分	エステル交換触媒		重縮合触媒		リン化合物		酸化チタン		酢酸コバルト		整色剤	
		種類	量 (mmol%)	種類	量 (mmol%)	種類	量 (mmol%)	種類	量 (質量%)	種類	量 (mmol%)	種類	添加量 (含有量) (質量ppm)
実施例11	DMT	MNA	25	SB0	25	TMP	28		0.3	整色剤A	—	整色剤A	3
実施例12	DMT	MNA	25	SB0	25	TMP	28		0.3	整色剤B	—	整色剤B	3
実施例13	DMT	MNA	25	SB0	25	TMP	28		0.3	整色剤A	—	整色剤A	5
実施例14	DMT	MNA	25	GE0	40	TMP	28		0.3	整色剤A	—	整色剤A	3
実施例15	DMN	MNA	25	SB0	25	TMP	28		0.3	整色剤A	—	整色剤A	3
比較例 6	DMT	MNA	25	SB0	25	TMP	28		0.3	—	—	—	—
比較例 7	DMT	MNA	25	SB0	25	TMP	28		0.3	整色剤C	—	整色剤C	3
比較例 8	DMT	MNA	25	SB0	25	TMP	28		0.3	整色剤D	—	整色剤D	3
比較例 9	DMT	MNA	25	SB0	25	TMP	28		0.3	整色剤A	—	整色剤A	12
比較例10	DMT	MNA	25	SB0	25	TMP	28		0.3	—	10	—	—

表 6

項目		チップ										繊維				
		固有粘度	DEG (wt%)	カラー			含有元素量(質量ppm)						カラー			
				L*	a*	b*	Sb	Ge	Co	Ti*	L*	a*	b*			
実施例No																
実施例11		0.73	0.7	70.2	-5.2	6.5	245	0	0	0	1以下	90.1	-0.8	5.7		
実施例12		0.73	0.7	68.5	-5.4	6.8	248	0	0	0	1以下	89.8	-0.9	6.0		
実施例13		0.73	0.7	66.9	-5.0	3.4	250	0	0	0	1以下	89.0	-0.7	4.1		
実施例14		0.73	0.7	73.3	-5.7	6.4	0	81	0	0	1以下	91.3	-1.0	5.8		
実施例15		0.69	0.6	66.1	-4.9	6.4	220	0	0	0	1以下	88.3	-0.7	5.7		
比較例 6		0.73	0.7	73.3	-5.3	10.7	247	0	0	0	1以下	91.5	-0.8	10.1		
比較例 7		0.73	0.7	70.4	5.1	6.6	250	0	0	0	1以下	90.5	3.2	5.9		
比較例 8		0.73	0.7	70.6	-13.1	6.9	252	0	0	0	1以下	90.8	-7.3	6.0		
比較例 9		0.73	0.7	57.7	-3.3	-7.0	246	0	0	0	1以下	84.4	-0.4	-6.8		
比較例10		0.73	0.7	70.1	-5.0	6.3	253	0	29	0	1以下	89.9	-0.7	5.8		

表 5 の〔註〕

DMT：テレフタル酸ジメチル、
DMN：2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、
MNA：酢酸マンガン4水和物、
SBO：三酸化ニアンチモン、
GEO：二酸化ゲルマニウム、
TMP：リン酸トリメチル

表 6 の〔註〕

DEG：ジエチレングリコール含有量、

カラーL*, a*, b*値はポリエステル組成物のチップを140℃、2時間熱処理した後の値である。

Ti*：ポリエステル樹脂組成物中に含有されるポリエステルに可溶なチタン化合物に由来するチタン金属元素の濃度。この値が1質量ppm以下とは、ポリエステル構成分として含まれる全ジカルボン酸のモル量の 2×10^{-3} %未満であることを示す。

エステル交換触媒、重縮合触媒、リン化合物及び酢酸コバルトの量はDMT又はDMNのモル量を基準にして算出した。

本発明に従う実施例11～15においては、良好な性能を有する整色されたポリエステル樹脂組成物、及びそれを含むポリエステル繊維が得られた。

比較例6～9の樹脂組成物は、チップ状態及びそれを繊維にしたとき、そのカラーは不満足なものであった。

比較例10においては、コバルト化合物の添加により、カラーのすぐれたポリエステル樹脂組成物及び繊維が得られたが、ポリエステル樹脂組成物中のコバルト含有量が高いので、漂白性において、不十分なものと思われる。

実施例16

・ ポリエステル樹脂組成物チップの製造

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部の混合物に、参考例1で調製したチタン触媒A 0.016質量部を加圧反応が可能なSUS製容器に仕込んだ。0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させ、理論量のメタノール留出を確認してエステル交換反応を終了させた。

その後反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30Pa以下の高真空にて重縮合反応を行い、反応系の熔融粘度をトレースしつつ、固有粘度が0.65となる時点で重合反応を打ち切った。熔融ポリマーを反応器底部よりストランド状に冷却水中に押し出し、ストランドカッターを用いて切断してチップ化した。結果を表7に示す。

得られた芳香族ポリエステルポリマーチップを160℃で4時間乾燥後、ベント付二軸押出機に供給し、混練部の温度を285℃に設定、表7に示す整色剤を滞留時間5分にて熔融混練して、得られた樹脂をストランド状に冷却水中に押し出し、ストランドカッターを用いて切断してポリエステル樹脂組成物チップを得た。結果を表8に示す。

・ ポリエステル繊維の製造

得られたポリエステル樹脂組成物チップを160℃、4時間乾燥後、紡糸温度285℃、巻取速度400m/分で333dtex/36filの原糸を作り、4.0倍に延伸して83.25dtex/36filの延伸糸を得た。得られた延伸糸は更に常法により筒編みとした。結果を表9に示す。

比較例11

実施例16において整色剤を熔融混練しなかったこと以外は同様に行なった。結果を表7～表9に示す。

表 7

水準	ベースポリマー			触媒化合物		リン化合物		整色剤	
	種類	固有粘度	DEG (wt%)	種類	量 mmol%	種類	量 mmol%	種類	添加量(含有量) 質量ppm
実施例 16	PET	0.65	1.3	チタン触媒 A	5	—	—	整色剤 A	5
比較例 11	PET	0.65	1.3	チタン触媒 A	5	—	—	—	—

表 8

水準	固有粘度	カラー			含有元素 (mmol%)					比重 5.0 以上の 金属成分定性分析	M _P /M _{Ti} 比率 [#]
		L	a	b	Ti [*]	P [‡]	Al	Sb	Mn		
実施例 16	0.62	73.5	-6.2	2.6	5	0	0	0	0	検出されず	0
比較例 11	0.62	81.3	-6.4	12.1	5	0	0	0	0	検出されず	0

表 9

評価項目	ポリエステル製糸評価			
	口金異物堆積高さ μm	カラー		
		L	a	b
実施例16	3	92.1	-0.7	2.4
比較例11	3	95.6	-0.7	11.0

表 7 の〔註〕

PET：ポリエチレンテレフタレート

DEG：ジエチレングリコール

触媒化合物、リン化合物の量 (mmol%) はDMTのモル量を基準にして添加した。

表 8 の〔註〕

カラーはポリエステル樹脂組成物のチップを140℃、2時間熱処理した後の値である。

*) Ti：ポリエステル樹脂組成物中に含有されるポリエステルに可溶なチタン金属元素濃度

\$) P：ポリエステル樹脂組成物中に含有されるリン元素の濃度

&) Sb, Mnの含有元素の単位は質量ppm

#) P/Ti比率：芳香族ポリエステルポリマー中の触媒に含まれるリン元素のチタン金属元素に対するモル比率

含有元素の濃度 (mmol%) は芳香族ポリエステルポリマーの繰り返し単位1モルを基準にして算出した。

本発明に従う実施例16についてはチップ状態においても製糸後においても良好なカラーを有していた。しかし比較例11においてはチップ状態、製糸後の状態いずれにおいても黄色に着色しており、不満足なカラーであった。

産業上の利用可能性

本発明の整色されたポリエステル樹脂組成物及びそれを含む成形加工製品は、良好なカラーを有し、広い用途において、高い実用性を有するものである。

請 求 の 範 囲

1. 芳香族ポリエステルポリマーと、整色剤とを含むポリエステル樹脂組成物であって、

前記整色剤が、

(a) その含有量が、0.1～10質量ppmであり、

(b) その濃度20mg／リットルのクロロホルム溶液について、光路長1cmにおいて測定したとき、

波長380～780nmの領域の吸収スペクトルの最大吸収波長が、540～600nmの範囲内にあり、かつ

(c) 前記クロロホルム溶液、光路長1cmにおいて測定したとき、波長400nm、500nm、600nm及び700nmの可視光スペクトルにおける吸光度 A_{400} 、 A_{500} 、 A_{600} 及び A_{700} の、前記最大吸収波長可視光スペクトルにおける吸光度 A_{max} に対する比が、下記式(1)～(4)：

$$0.00 \leq A_{400} / A_{max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{max} \leq 0.05 \quad (4)$$

を満たしている、

ことを特徴とする、整色されたポリエステル樹脂組成物。

2. 前記整色剤が窒素ガス雰囲気内において、10℃／分の昇温速度で加熱し、その質量を熱天秤を用いて測定したとき、250℃以上の質量減少開始温度を示す整色用色素から選ばれる、請求の範囲第1項に記載の整色された芳香族ポリエステル樹脂組成物。

3. 前記ポリエステル樹脂組成物において、その質量に対するコバルト金属元素の含有量が、10質量ppm以下にコントロールされて

いる、請求の範囲第1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物。

4. 前記ポリエステル樹脂組成物において、その質量に対する真比重5.0以上の金属元素の含有量が、10質量ppm以下にコントロールされている、請求の範囲第1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物。

5. 前記芳香族ポリエステルポリマーが、チタン化合物及びアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含む触媒を用いて製造されたものである、請求の範囲第1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物。

6. 前記芳香族ポリエステルポリマーが、チタン化合物及びリン化合物を含む触媒を用いて製造されたものであって、前記触媒に含まれるリン元素のチタン金属元素に対するモル比率が、下記式(5)：

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (5)$$

〔但し、式(5)中、 M_p 及び M_{Ti} は、それぞれ、前記芳香族ポリエステルポリマー中に含有されるリン元素及びチタン金属元素のミリモル濃度を表す。〕

を満たすものであり、かつポリエステル樹脂組成物に溶解含有されている触媒残留物中のチタン金属元素モル量が、前記ポリマーの構成成分として含まれる全ジカルボン酸のモル量の $2 \times 10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3} \%$ である、請求の範囲第1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物。

7. 前記芳香族ポリエステルポリマーが、その主たる構成成分としてポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンナフタ

レートからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む、請求の範囲第1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物。

8. 前記整色剤が、青色系整色用色素と紫色系整色用色素とを、90:10~40:60の範囲内の質量比で含む、請求の範囲第1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物。

9. 前記整色剤が、青色系整色用色素と、赤色系又は橙色系整色用色素とを、98:2~80:20の範囲内の質量比で含む、請求の範囲第1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物。

10. 前記整色剤が、前記芳香族ポリエステルポリマーの製造工程の少なくとも1段階において、その反応混合物に添加されたものである、請求の範囲第1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物。

11. 前記整色剤が、前記芳香族ポリエステルポリマー中に、それが熔融状態にあるときに練り込まれたものである、請求の範囲第1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物。

12. 請求の範囲第1~11項のいずれか1項に記載の整色されたポリエステル樹脂組成物から製造された、整色されたポリエステル樹脂成形加工製品。

13. 前記成形加工製品が、繊維製品から選ばれる、請求の範囲第12項に記載の整色されたポリエステル樹脂成形加工製品。

14. 前記成形加工製品が、フィルム製品から選ばれる、請求の範囲第12項に記載の整色されたポリエステル樹脂成形加工製品。

15. 前記成形加工製品が、ボトル製品から選ばれる、請求の範囲第12項に記載の整色されたポリエステル樹脂成形加工製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L67/00, D01F6/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08L67/00-67/02, D01F6/92

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-119266 A (Asahi Kasei Corp.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claims 9, 15; Par. No. [0036] (Family: none)	1-15
A	JP 11-158361 A (Teijin Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claim 1 (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 July, 2004 (22.07.04)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/00, D01F 6/92

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/00- 67/02, D01F 6/92

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-119266 A (旭化成株式会社) 2003.04.23、【請求項9】、【請求項15】、段落【0036】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 11-158361 A (帝人株式会社) 1999.06.15、【請求項1】 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 22.07.2004

国際調査報告の発送日 10.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456